

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С  
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:  
5 июня 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) Номер международной публикации:  
WO 03/045863 A1

(51) Международная патентная классификация <sup>7</sup>:  
C03C 3/16

(21) Номер международной заявки: PCT/RU01/00512

(22) Дата международной подачи:  
28 ноября 2001 (28.11.2001)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме  
(US): ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТ-  
ВЕТСТВЕННОСТЬЮ «КОРНИНГ» [RU/RU];  
299034 Санкт-Петербург, Битжевая линия, д. 4 (RU)  
[OBSHCHESTVO S OGRANICHENNOI OT-  
VETSTVENNOSTIJU «CORNING», St.Petersburg  
(RU)].

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): ДМИТ-  
РЮК Александр Васильевич [RU/RU]; 199393  
Санкт-Петербург, Искровский пр., д. 2, кв. 214 (RU)  
[DMITRYUK, Aleksandr Vasilievich, St.Petersburg  
(RU)]. ТИМОФЕЕВ Николай Тимофеевич  
[RU/RU]; 199397 Санкт-Петербург, ул. Наличная, д.  
45, кв. 262 (RU) [TIMOFEEV, Nikolai Timofeevich,  
St.Petersburg (RU)].

(74) Агент: ЕГОРОВА Галина Борисовна и др.; 129010

Москва, ул. Б.Спасская, д. 25, строение 3 (RU)  
[EGOROVA, Galina Borisovna, et al.; «GO-  
RODISKY & PARTNERS LAW FIRM» Ltd.,  
Moscow (RU)].

(81) Указанные государства (национально): AE, AG,  
AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ,  
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,  
EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): ARIPO па-  
тент (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), евразийский патент (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), патент OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-  
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,  
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-  
летеня РСТ.



WO 03/045863 A1

(54) Title: NOVEL PHOTOREFRACTIVE MATERIALS, INTERMEDIATE PRODUCTS FOR PRODUCING SAID MATERIALS AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

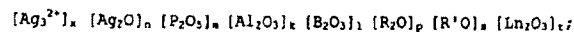
(54) Название изобретения: НОВЫЕ ФОТОРЕАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Abstract: The inventive novel photorefractive material has the following general formula:  $[Ag_2O]_x [P_2O_5]_m [Al_2O_3]_k [B_2O_3]_l [R_2O]_p [R'O]_s [Ln_2O_3]_t$ , wherein,  $x = 0.000005-0.01$   $n = 0.00005-0.1$   $m = 0.4-0.75$   $k = 0-0.1$   $l = 0-0.1$   $p = 0-0.5$   $s = 0-0.5$   $t = 0-0.25$   $R = Li, Na, K, Rb, Cs, R' = Mg, Ca, Sr, Ba, Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce$ , The inventive intermediate product for producing said material has the following general formula:  $[Ag_2O]_x [P_2O_5]_m [Al_2O_3]_k [B_2O_3]_l [R_2O]_p [R'O]_s [Ln_2O_3]_t$ , wherein  $n = 0.00005-0.1$   $m = 0.4-0.75$   $k = 0-0.1$   $l = 0-0.1$   $p = 0-0.5$   $s = 0-0.5$   $t = 0-0.25$   $R = Li, Na, K, Rb, Cs, R' = Mg, Ca, Sr, Ba, Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce$ , and the inventive method for producing said novel photorefractive material.

[Продолжение на след. странице]



(57) Реферат: Предложены новый фоторефрактивный материал общей формулы:



где

$$x = 0,000005-0,01$$

$$n = 0,00005-0,1$$

$$m = 0,4-0,75$$

$$k = 0-0,1$$

$$l = 0-0,1$$

$$p = 0-0,5$$

$$s = 0-0,5$$

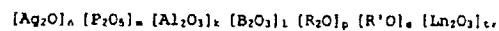
$$t = 0-0,25$$

$$R = Li, Na, K, Rb, Cs,$$

$$R' = Mg, Ca, Sr, Ba,$$

$$Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce;$$

промежуточный продукт для его получения общей формулы:



где

$$n = 0,00005-0,1$$

$$m = 0,4-0,75$$

$$k = 0-0,1$$

$$l = 0-0,1$$

$$p = 0-0,5$$

$$s = 0-0,5$$

$$t = 0-0,25$$

$$R = Li, Na, K, Rb, Cs,$$

$$R' = Mg, Ca, Sr, Ba,$$

$$Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce; и$$

способ получения нового фоторефрактивного материала.

НОВЫЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ  
ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Предпосылки для создания изобретения

5 Изобретение относится к области создания фото-  
чувствительных материалов, в частности, фоторефрактивных  
лазерных материалов, полученных в результате воздействия  
ионизирующего излучения, которые могут найти применение в  
фотонике для производства фазовых дифракционных решеток, в  
10 том числе и Брэгговских, а также для записи голограмм и  
изготовления различных устройств на их основе, создания  
твердотельных лазеров с интегрированными Брэгговскими  
решетками. Изобретение интегрирует в одном материале как  
фоторефрактивные, так и лазерные свойства.

15 Известны фоторефрактивные материалы на основе алюмо- и  
германосиликатных стекол [M. Donay et al., J. Lightwave  
Technology, vol. 15, № 8, Aug, 1997, pp. 1329-1342; N.F.  
Borrelly Microoptics technology, Corning Inc., Corning, New  
York, pp. 237-249], которые при УФ-облучении изменяют  
20 показатель преломления  $n$  на величину  $\Delta n \sim 10^{-4}-10^{-3}$ . Для  
повышения фоточувствительности до величины  $\Delta n \sim 10^{-2}$   
используют технику насыщения германосиликатных стекол  
водородом при давлении до 100 атм и температуре до 500°C.  
Последний метод технологически сложен, а фотоочувствленный  
25 материал термически нестабилен и теряет фоточувствительность  
при хранении.

В большинстве случаев известные фоторефрактивные  
материалы не содержат примесей редкоземельных элементов  
(эрбий, иттербий, неодим, празеодим, тулий и др.),  
30 обеспечивающих лазерные свойства, или содержат их в  
количестве несколько весовых процентов, что достаточно  
только для построения волоконных лазеров и недостаточно для  
создания планарных лазеров и усилителей.

Известно, что использование ионизирующей радиации (рентгеновская, электронная литография) позволяет, в принципе, изменять физико-химические свойства материала, в т.ч. и показатель преломления. При этом пространственное разрешение модуляции показателя преломления существенно выше, чем в случае УФ-излучения, т.к. длина волны ионизирующего излучения на несколько порядков меньше, чем УФ-излучения.

Известен способ получения фоторефрактивного стекла путем воздействия гамма-радиации на силикатные стекла [J.E. Roman, K.A. Winick Optics Letters, vol. 18, № 10, May 15, 1993, pp. 808-810]. При этом получено максимальное изменение показателя преломления  $2,6 \cdot 10^{-5}$ , что существенно меньше, чем в случае германо-силикатных фоторефрактивных стекол, а кроме того, эти стекла не содержат примесей редкоземельных элементов, т.е. не являются лазерными стеклами.

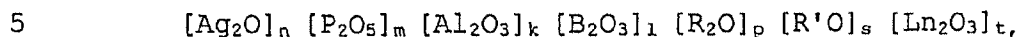
Также известен ряд патентов США № 5334559, 5982973, 6160824, 6198870, 6208456, 6246711, заявки WO 0045477, WO 0045481, EP 0356746, в которых описаны лазерные фосфатные стекла различных составов. Однако эти стекла не содержат серебра и не являются фоторефрактивными.

#### Сущность изобретения

Настоящим изобретением впервые решена задача получения фоторефрактивного лазерного материала с высоким изменением показателя преломления под действием ионизирующего излучения.

Поставленная задача решается созданием нового стеклообразного материала на основе фосфатов щелочных, щелочноземельных, редкоземельных элементов и серебра, который является промежуточным или исходным продуктом для получения фотрефрактивного лазерного материала с высоким значением фоторефрактивности после воздействия на исходный материал ионизирующим излучением определенным способом.

Предметом изобретения является исходный или промежуточный продукт, который представляет собой нестехиометрическое химическое соединение, относящееся к классу фосфатных стекол и имеющее общую химическую формулу:



где

$$n = 0,00005-0,1$$

$$m = 0,4-0,75$$

$$k = 0-0,1$$

$$10 \quad l = 0-0,1$$

$$p = 0-0,5$$

$$s = 0-0,5$$

$$t = 0-0,25$$

$$R = Li, Na, K, Rb, Cs,$$

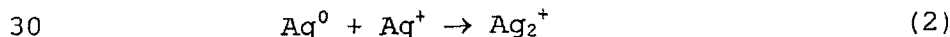
$$15 \quad R' = Mg, Ca, Sr, Ba,$$

$$Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce.$$

В результате воздействия ионизирующей радиации (гамма, рентгеновское излучение, электроны, протоны и т.д.) на исходный продукт (фосфатное стекло, активированное серебром) в нем протекают следующие последовательные пострadiационные реакции. В исходном необлученном стекле серебро присутствует в виде катиона  $Ag^+$ . Катион серебра  $Ag^+$  захватывает вторичные электроны, образовавшиеся при ионизации твердого тела, и меняет свое зарядовое состояние. Этот процесс описывается реакцией (1):



Атомарное серебро  $Ag^0$  термически нестабильно и вступает в реакцию с катионом серебра  $Ag^+$ , образуя двуядерный молекулярный ион серебра  $Ag_2^+$ :

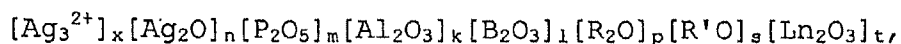


Промежуточный продукт  $Ag_2^+$  также термически нестабилен при температуре выше 300 К и вступает в следующую реакцию:



Трехядерный центр  $\text{Ag}_3^{2+}$  термически стабилен до температур 400–450К и именно он ответственен за фоторефрактивные свойства серебросодержащих стекол.

Другим предметом изобретения является фоторефрактивное  
5 стекло, которое представляет собой нестехиометрическое химическое соединение общей формулы:



где

$$x = 0,000005-0,01$$

10  $n = 0,00005-0,1$

$$m = 0,4-0,75$$

$$k = 0-0,1$$

$$l = 0-0,1$$

$$p = 0-0,5$$

15  $s = 0-0,5$

$$t = 0-0,25$$

$$R = \text{Li, Na, K, Rb, Cs,}$$

$$R' = \text{Mg, Ca, Sr, Ba,}$$

$$\text{Ln} = \text{La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce,}$$

20 и является конечным продуктом.

Еще одним предметом изобретения является способ получения фоторефрактивного стекла, заключающийся в том, что промежуточный продукт подвергают воздействию ионизирующего излучения, выбранного из группы: гамма, рентгеновское  
25 излучение, электроны, протоны высоких энергий при уровне поглощенной дозы не менее 100 Гр (10000 рад.).

В уровне техники не описаны фоторефрактивные стекла, содержащие серебро, на основе фосфатных стекол.

Известные фосфатные стекла, содержащие серебро,  
30 запатентованные в патенте РФ № 2045487, приоритет 1987, МПК C03C 3/17, являются радиофотолуминесцентными и используются для решения иных задач, в частности для изготовления стеклянных детекторов, применяемых в твердотельной дозиметрии ионизирующих излучений.

Было обнаружено, что фосфатные стекла, используемые в качестве промежуточных соединений, в настоящем изобретении характеризуются высокой растворимостью серебра и редкоземельных ионов.

5 В этом случае не наблюдается коллоидообразования или кластерообразования ионов редкоземельных элементов, типичных для силикатных стекол при большом содержании редкоземельных элементов.

Получение фоторефрактивного материала при воздействии  
10 ионизирующей радиацией сопровождается пострadiационными реакциями перехода ионов  $Ag^+$  в ионы  $Ag_3^{2+}$ , которые отсутствуют в известном способе получения фоторефрактивных силикатных материалов, что является существенным отличием и не описано в литературе.

15 Также было обнаружено, что  $Ag_3^{2+}$  – центры в новом фоторефрактивном материале чувствительны к УФ-радиации и разрушаются при воздействии УФ-радиации, что сопровождается спектральным обесцвечиванием стекла. Изучение этого эффекта проводилось при воздействии на стекло импульсного  $N_2$ -лазера  
20 (337 нм) и непрерывного He-Cd-лазера (320 нм). При этом экспозиционная доза УФ-излучения, которая полностью обесцвечивала центры окраски  $Ag_3^{2+}$  в слое стекла толщиной 100 мкм, в проведенных экспериментах не превышала 1 кДж/см<sup>2</sup>.

Более длинноволновое излучение Ar-лазера (480 нм). Так  
25 же, как и вторая гармоника Nd-лазера (532 нм) не приводила к фотообесцвечиванию центров окраски при сопоставимых экспериментальных условиях.

#### Краткое описание рисунков

На Фиг.1 представлена схема эксперимента по  
30 демонстрации фоторефрактивных свойств стекол.

На Фиг.2 представлены интерферограммы образцов стекол, предварительно облученных ионизирующим излучением и обесцвеченных  $N_2$ -лазером (337 нм)

а) Рентгеновское облучение, толщина образца  $d=0,5$  мм,

$k=0,4$ , концентрация  $\text{Ag}_2\text{O}$  – 5,67 вес. %,  $\Delta n = 5 \cdot 10^{-4}$ ;

б) Гамма-облучение, толщина образца  $d=4$  мм,  $k=1,9$ , концентрация  $\text{Ag}_2\text{O}$  – 1 вес. %,  $\Delta n = 1,6 \cdot 10^{-4}$ .

Фиг.3 демонстрирует спектры поглощения фосфатных стекол, активированных серебром до (1) и после (2) облучения ионизирующим излучением.

На Фиг.4 представлены а) спектры сечений вынужденных переходов, б) спектроскопические характеристики  $\text{Yb}^{3+}$  в исследованных стеклах (таблица 1, стекло 12).

На Фиг.5 представлены а) спектры сечений вынужденных переходов, б) спектроскопические характеристики  $\text{Er}^{3+}$  в исследованных стеклах.

#### Подробное описание изобретения

Исходные материалы в виде фосфатных стекол, содержащих ионы серебра, получают в соответствии с обычной технологией изготовления стекол, т.е. путем высокотемпературного синтеза в тиглях, изготовленных из тугоплавких материалов.

Примеры получения конкретных соединений представлены ниже. Составы типичных стекол (исходных продуктов) согласно изобретению приведены в таблице 1.

Стекла синтезировались в количестве 100–400 г. Они характеризуются низкой температурой варки 1200–1250°C, высокой технологичностью и простотой синтеза.

Синтез стекол осуществлялся в тиглях из плавленного кварца объемом 200 см<sup>3</sup> в лабораторных электрических печах без принудительной атмосферы. В качестве сырьевых материалов использовались коммерческие реактивы:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  квалификации ХЧ или ОСЧ.

Загрузка шихты в тигель осуществлялась при температуре 1150–1200°C, время варки – 30 мин для 100 г стекла и до 4-х часов для 400 г стекла. В ряде случаев для предотвращения восстановления серебра и удаления ОН-групп из стекла



производилось барботирование расплавленной стекломассы осушенным кислородом.

После осветления стекломассы производилась отливка расплавленного стекла в прогретую графитовую форму. Отливка  
5 стекла помещалась в муфельную печь, где производился грубый отжиг стекла при температуре 380–400°C в течение двух часов с последующим инерционным охлаждением до комнатной температуры.

Отожженное стекло разрезалось на куски, из которых  
10 изготавливались полированные образцы (0,2–4)×15×20 мм<sup>3</sup> для спектроскопических измерений.

Все стекла, в которых в качестве редкоземельного оксида использовался оксид лантана, бесцветны и характеризуются высоким светопропусканием в широкой области спектра от 300  
15 до 2000 нм. Этот результат подтверждает отсутствие коллоидообразования серебра в исследованных стеклах вплоть до концентраций 10 % мол. Ag<sub>2</sub>O.

Исходный продукт (стекла, активированные серебром) не изменяет своих спектральных и физико-химических свойств при  
20 воздействии на них оптическим излучением с длиной волны более 337 нм (длина волны N<sub>2</sub>-лазера). Другими словами, они не являются фоторефрактивными.

Для придания стеклам фоторефрактивных свойств они облучались одним из видов ионизирующих излучений. В качестве  
25 ионизирующего излучения можно использовать различные виды излучений, такие как: рентгеновское, гамма, высоко-энергетические электроны, протоны и т.д. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась рентгеновская трубка с медным антикатодом, работающая при  
30 ускоряющих напряжениях до 50 кВ и мощности до 500 Вт. Максимальное время экспозиции при расстоянии от образца до антикатада 2 см не превышало 1 час.

Облучение гамма-квантами проводилось с помощью

радиоактивного источника  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы 100 рад/с и в диапазоне доз  $10^5$ - $10^8$  рад.

Изменение показателя преломления стекол  $\Delta n$  как после облучения ионизирующей радиацией, так и после последующего  
 5 обесцвечивания наведенных радиацией центров окраски с помощью УФ лазерного излучения, измерялось прямым и косвенным методами.

В прямом методе с помощью интерферометра Фабри-Перо измерялась оптическая разность хода между лучами гелий-  
 10 неоновом лазера, прошедшими через области стекла, подвергнутые и не подвергнутые воздействию как ионизирующей, так и УФ-радиации. Величина  $\Delta n$  определялась на основании соотношения

$$\Delta n * d = k * \lambda$$

15 где  $d$  - толщина слоя стекла, окрашенного ионизирующим излучением,  $k$  - величина сдвига интерференционных полос,  $\lambda=633$  нм - длина волны гелий-неонового лазера. Схема эксперимента по демонстрации фоторефрактивных свойств стекол приведена на Фиг.1. На Фиг.2 приведены примеры  
 20 интерферограмм.

Косвенный полуэмпирический метод основывался на измерении  $\Delta n$  стекла на основании измерения величины изменения коэффициента оптического поглощения  $\Delta k$  ( $\text{см}^{-1}$ ) стекла в результате воздействия ионизирующей радиацией и УФ-  
 25 излучением. Физической основой этого метода является соотношение Крамерса-Кронига, связывающее  $\Delta n$  и  $\Delta k$  ( $\text{см}^{-1}$ )

$$\Delta n(E) = \frac{hc}{2\pi^2} \nu \cdot p \cdot \int_0^\infty \frac{\Delta k(E') dE'}{E'^2 - E^2}$$

30 где  $h$  - постоянная Планка,  
 $c$  - скорость света,  
 $E$  - энергия светового кванта.

На Фиг.3 приведен пример наведенного с помощью

рентгеновского излучения поглощения центров  $\text{Ag}_3^{2+}$  в стекле толщиной 0,5 мм.

Приведенные на Фиг.3 спектры наведенного поглощения, обусловленные  $\text{Ag}_3^{2+}$  центрами, наблюдались для всех стекол, 5 приведенных в Таблице 1. Это является подтверждением образования конечного фоторефрактивного продукта.

Далее следуют примеры реализации изобретения, которые не ограничивают изобретение и служат для иллюстрации изобретения.

10 Примеры реализации предлагаемого изобретения

Методики получения исходных соединений и соответствующих фоторефрактивных стекол на их основе является общей для всех соединений таблицы 1. Разница состоит в исходных количествах компонентов для получения 15 исходных соединений, которые соответствуют таблице 1.

Ниже приведен пример получения фоторефрактивного стекла на основе исходного соединения № 6 (Таблица 1).

Для получения исходного продукта в количестве 100 г использовалась шихта на основе коммерческих химических 20 реактивов: 57,5 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 31,3 г  $\text{NaNO}_3$ ; 3,7 г  $\text{CaCO}_3$ ; 18,0 г  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 12,5 г  $\text{AgNO}_3$ . С учетом шихтных множителей, учитывающих содержание основного компонента, это соответствует синтетическому составу стекла в весовых процентах (вес. %): 60,0  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 11,4  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2,1  $\text{CaO}$ ; 18,0  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; 8,5  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

25 Для варки стекла использовались тигли из плавленного кварца объемом 200 мл. Загрузка шихты в тигель осуществлялась порциями при температуре 1250°C в течение 1 часа.

После осветления стекломассы при температуре 1300°C в 30 течение одного часа производилась отливка расплавленного стекла в прогретую графитовую форму.

Отливка стекла помещалась в электрическую муфельную печь, где проводился отжиг стекла при температуре 400°C.

Отожженное стекло разрезалось на куски, из которых изготавливались полированные образцы  $1 \times 15 \times 20$  мм<sup>3</sup>.

Для получения фоторефрактивного стекла образцы из исходного продукта облучались рентгеновским излучением с энергией 40 кэВ на рентгеновской трубке с медным антикатодом при 15 мА. Расстояние образца от антикатада составляло 1 см. Типичное время облучения - 1 час.

В результате получалось фоторефрактивное стекло с характерной радиационно-индуцированной окраской. Спектр наведенного поглощения приведен на Фиг.3.

Аналогичным путем можно получить все остальные фоторефрактивные стекла, активированные серебром.

Результаты испытаний ряда фоторефрактивных стекол приведены в Таблице 2.

Стекла по изобретению обладают не только фоторефрактивными свойствами, но и совокупностью спектрально-люминесцентных свойств, необходимых для лазерного эффекта.

Ниже приводятся примеры спектроскопических свойств фоторефрактивных фосфатных стекол, активированных  $\text{Yb}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  одновременно.

Стекла, активированные  $\text{Yb}^{3+}$ , интенсивно исследуются в последние годы как перспективная лазерная среда для получения генерации в спектральном диапазоне 1025-1065 нм при накачке излучением полупроводниковых лазеров [R. Koch et al. Optics Communication, 134 (1957), 175-178; David L. Veasey J. of Non-Crystalline solids, 263-264, (2000), pp. 369-381].

Потенциальные возможности этого материала как лазерной среды описываются следующими спектроскопическими характеристиками:

сечение поглощения -  $\sigma_a(\lambda)$ ,

сечение испускания -  $\sigma_e(\lambda)$ ,

время жизни возбужденного состояния -  $\tau$ ,

радиационное время жизни -  $\tau_{\text{rad}}$ ,  
квантовый выход люминесценции,  
концентрация активатора - иттербия.

Указанные характеристики приведены на Фиг.4.

- 5 Аналогичные спектроскопические характеристики были  
определены нами для двуактивированных Yb/Er-стекол. Эти  
стекла используются как активная среда для лазеров и  
оптических усилителей, работающих в спектральной области  
1525-1565 нм. В этом случае, наряду с указанными выше  
10 характеристиками активаторов, необходимо учитывать и  
дополнительные, а именно, квантовый выход безизлучательного  
переноса энергии от донора - иттербия к акцептору - эрбию, а  
также феноменологический коэффициент  $C_{\text{np}}$ , характеризующий  
потери энергии возбуждения в результате кооперативных  
15 процессов. Эти данные приведены на Фиг.5.

- Сопоставление спектроскопических характеристик стекол  
согласно изобретению, активированных  $\text{Yb}^{3+}$  или  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , с  
известными стеклами [David L. Veasey J. of Non-Crystalline  
solids, 263-264, (2000), pp. 369-381; R. Franeini et al.  
20 Optical Material, 13 (2000), 417-425] позволяет сделать  
вывод, что разработанные стекла по своим характеристикам не  
уступают лучшим лазерным стеклам и обладают, к тому же,  
фоторефрактивными свойствами.

Таблица 1. Составы исходных материалов

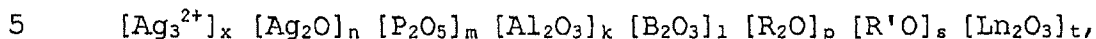
|    | Ag <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O  |                   |                  | R'O |     |     | Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |     |     |     |     |
|----|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|
|    |                   |                               |                                |                               | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO | CaO | BaO | La                             | Yb  | Er  | Nd  | Tb  |
| 1  | 0,5               | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | 29,5              | -                | -   | 5,0 | -   | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 2  | 2,5               | 54,5                          | 9,5                            | 4                             | 29,5              | -                 | -                | -   | -   | -   | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 3  | 10,0              | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | 20,0              | -                | -   | 5,0 | -   | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 4  | 1,0               | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | 29                | -                | -   | 5   | -   | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 5  | 2,0               | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | 28,0              | -                | -   | 5,0 | -   | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 6  | 5,0               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 25                | -                | -   | 5,0 | -   | 7,5                            | -   | -   | -   | -   |
| 7  | 0,5               | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | -                 | 29,5             | -   | 5,0 | -   | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 8  | 0,5               | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | -                 | 29,5             | -   | -   | 5,0 | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 9  | 0,5               | 57,5                          | 7,5                            | -                             | -                 | 29,5              | -                | -   | -   | 5,0 | -                              | -   | -   | -   | -   |
| 10 | 0,5               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | -                 | 29,5             | -   | -   | 5,0 | 7,5                            | -   | -   | -   | -   |
| 11 | 0,5               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 29,5              | -                | 5   | -   | -   | 7,5                            | -   | -   | -   | -   |
| 12 | 5,0               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 25,0              | -                | -   | 5,0 | -   | 1,0                            | 6,5 | -   | -   | -   |
| 13 | 5,0               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 25,0              | -                | -   | 5,0 | -   | 6,5                            | -   | 1,0 | -   | -   |
| 14 | 5,0               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 25,0              | -                | -   | 5,0 | -   | -                              | 6,5 | 1,0 | -   | -   |
| 15 | 5,0               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 25,0              | -                | -   | 5,0 | -   | 6,5                            | -   | -   | 1,0 | -   |
| 16 | 5,0               | 57,5                          | -                              | -                             | -                 | 25,0              | -                | -   | 5,0 | -   | 6,5                            | -   | -   | -   | 1,0 |

Таблица 2. Результаты испытаний фоторефрактивных стекол

|   | Состав, мол. %                |                               |                   |                   |     |                                | Изменение показателя преломления |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-----|--------------------------------|----------------------------------|
|   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ag <sub>2</sub> O                |
| 1 | 54,5                          | 4                             |                   | 29,5              |     | 9,5                            | 2,5                              |
| 2 | 57,5                          |                               | 29,5              |                   | 5   | 7,5                            | 0,5                              |
| 3 | 57,5                          |                               | 20                |                   | 5   | 7,5                            | 10                               |
|   |                               |                               |                   |                   |     |                                | 1,7·10 <sup>-3</sup>             |
|   |                               |                               |                   |                   |     |                                | 7·10 <sup>-4</sup>               |
|   |                               |                               |                   |                   |     |                                | 5·10 <sup>-3</sup>               |

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Новый фоторефрактивный материал общей химической формулы:



где

$$x = 0,000005-0,01$$

$$n = 0,00005-0,1$$

$$m = 0,4-0,75$$

10  $k = 0-0,1$

$$l = 0-0,1$$

$$p = 0-0,5$$

$$s = 0-0,5$$

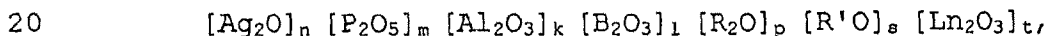
$$t = 0-0,25$$

15  $R = Li, Na, K, Rb, Cs,$

$$R' = Mg, Ca, Sr, Ba,$$

$$Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce.$$

2. Промежуточный продукт для получения материала по п.1, общей химической формулы:



где

$$n = 0,00005-0,1$$

$$m = 0,4-0,75$$

$$k = 0-0,1$$

25  $l = 0-0,1$

$$p = 0-0,5$$

$$s = 0-0,5$$

$$t = 0-0,25$$

$$R = Li, Na, K, Rb, Cs,$$

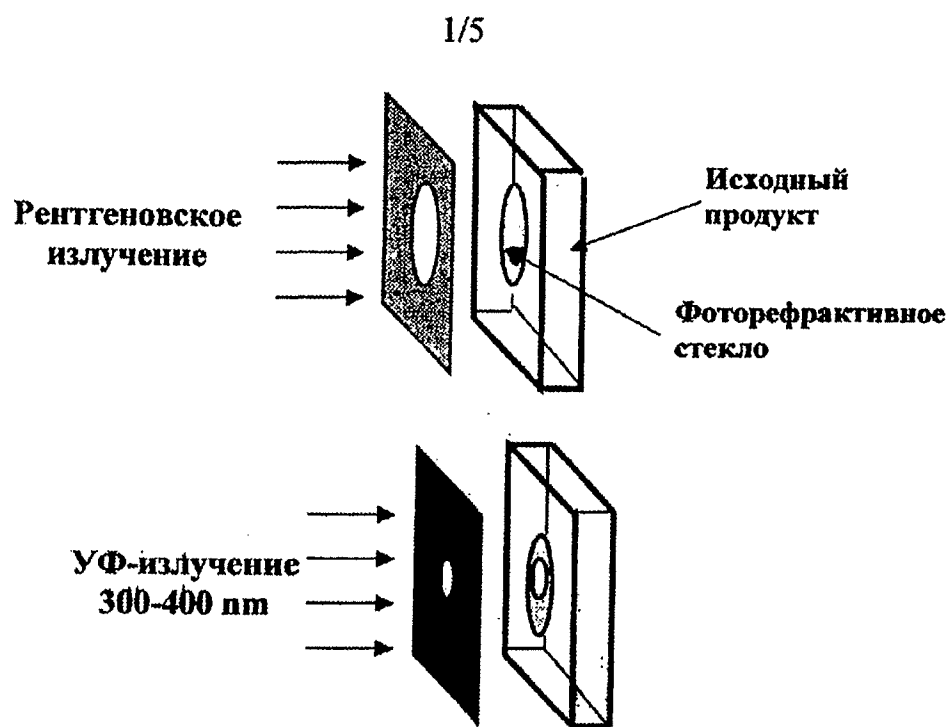
30  $R' = Mg, Ca, Sr, Ba,$

$$Ln = La, Er, Yb, Nd, Tb, Ce$$

3. Способ получения материала по п.1, заключающийся в том, что промежуточный продукт по п.2 подвергают воздействию ионизирующего излучения, выбранного из группы: гамма,

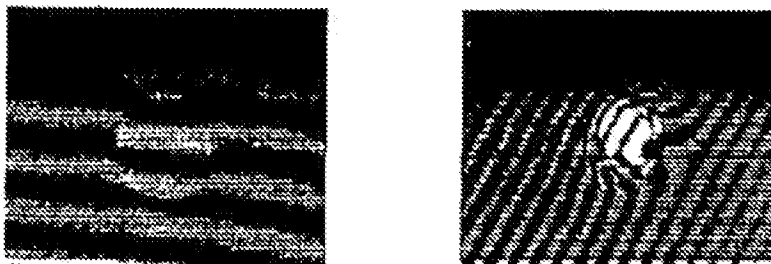


рентгеновское излучение, электроны, протоны высоких энергий при уровне поглощенной дозы не менее 100 Гр (10000 рад).



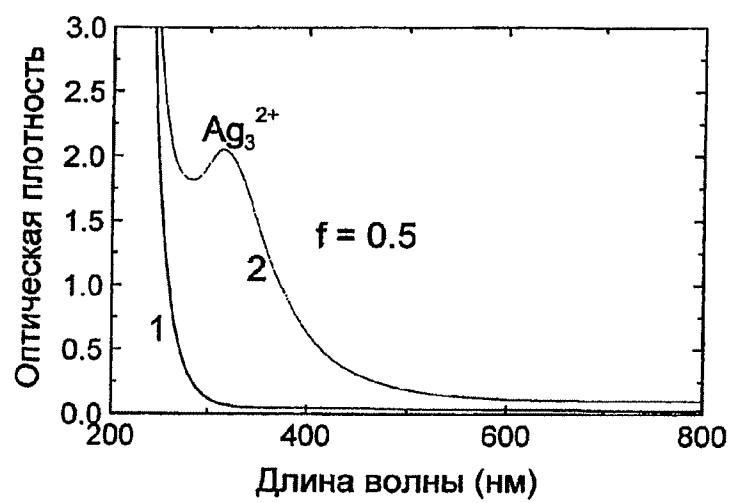
Фиг.1

2/5



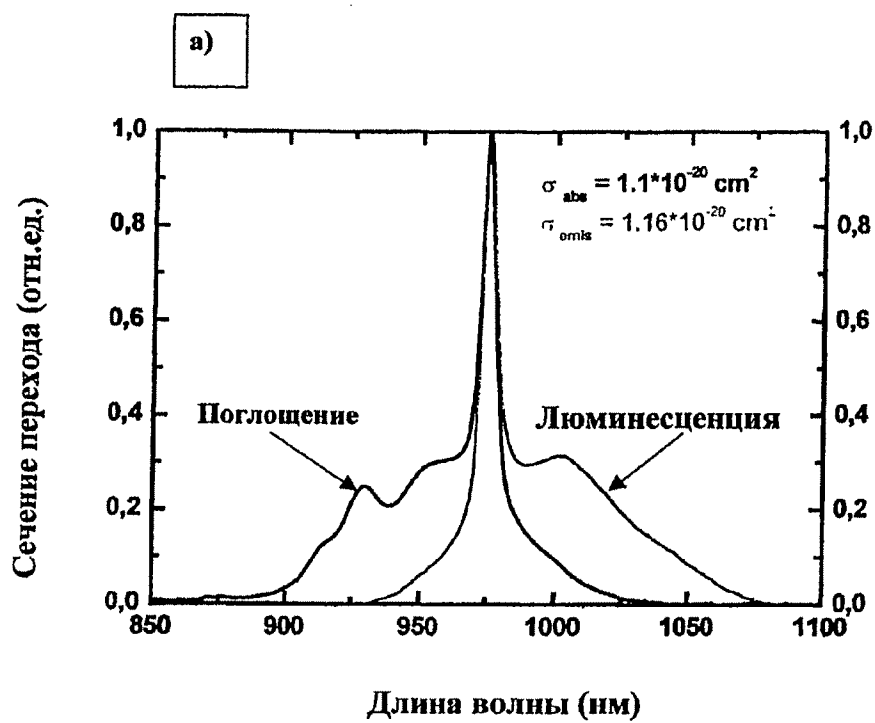
Фиг.2

3/5



Фиг.3

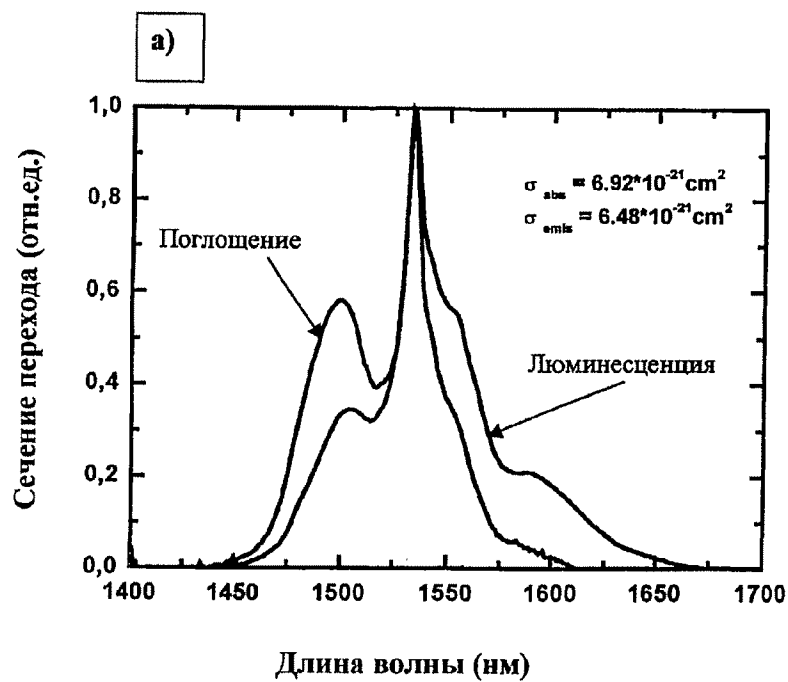
4/5



b)  $\sigma_a = 1.1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_e = 1.16 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ;  
 $\tau = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ ,  $\tau_{rad} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ , квантовый выход  $> 0.8$ ,  
концентрация  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  - до 20% вес.

Фиг.4

5/5



b)  $\sigma_a = 6.9 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_e = 6.5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ ;  
 $\tau_{rad} = 9.0 \text{ msec}$ ,  $\tau = 6.9 \text{ msec}$ ;  
квантовый выход люминесценции эрбия - 0,8;  
квантовый выход безызлучательного переноса энергии от  
иттербия к эрбию > 0.9;  
концентрация  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  - 18%вес.,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  - 2%вес.

Фиг. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 01/00512

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC 7

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) 7

C03C 3/16-3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | WO 95/26519 A1 (MONASH UNIVERSITY) 5 October 1995 (05.10.1995)                               | 1-3                   |
| A         | RU 2045487 C1 (GOLOVNOI NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKII TSENTR "GOI im. S. I. VAVILOVA") 1995.10.10 | 1-3                   |
| A         | SU 186661 A (L. I. DEMKINA et al.) 12.XI.1966  | 1-2                   |
| A         | GB 1078793 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE)<br>Aug. 9, 1967                             | 1-3                   |
| A         | GB 974157 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE)<br>Nov. 4, 1964                              | 1-3                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 JUNE 2002 (27.06.2002)

Date of mailing of the international search report

04 JULY 2002 (04.07.2002)

Name and mailing address of the ISA/ RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 01/00512

| А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: C03C 3/16   |  |   |
|--|--|---|
| Согласно международной патентной классификации (МПК-7)   |  |   |
| В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:   |  |   |
| Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:<br>C03C 3/16-3/18  |  |   |
| Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:   |  |   |
| Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):   |  |   |
| С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:  |  |   |
| Категория*   | Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей                      | Относится к пункту №  |
| A  | WO 95/26519 A1 (MONASH UNIVERSITY) 5 October 1995 (05.10.1995)                             | 1-3   |
| A  | RU 2045487 C1 (ГОЛОВНОЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР "ГОИ им. С.И. ВАВИЛОВА") 1995.10.10 | 1-3   |
| A  | SU 186661 A (Л.И. ДЕМКИНА и др.) 12.XI.1966  | 1-2   |
| A  | GB 1078793 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE)<br>Aug. 9, 1967                           | 1-3   |
| A  | GB 974157 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE)<br>Nov. 4, 1964                            | 1-3   |
| <div> <input type="checkbox"/> Последующие документы указаны в продолжении графы С.         <input type="checkbox"/> Данные о патентах-аналогах указаны в приложении       </div>  |  |   |
| <div> <div> <p>* Особые категории ссылок документов:</p> <p>A документ, определяющий общий уровень техники</p> <p>E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее</p> <p>O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.</p> <p>P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.</p> </div> <div> <p>T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения</p> <p>X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень</p> <p>Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории</p> <p>&amp; документ, являющийся патентом-аналогом</p> </div> </div> |  |   |
| Дата действительного завершения международного поиска: 27 июня 2002 (27.06.2002)   |  | Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 04 июля 2002 (04.07.2002) |
| Наименование и адрес Международного поискового органа<br>Федеральный институт промышленной собственности<br>РФ, 123995, Москва, Г-59, ГСП-5, Бережковская наб., 30,1 Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА   |  | Уполномоченное лицо:<br><br>М. Шаталова<br><br>Телефон № 240-25-91                |

Форма PCT/ISA/210 (второй лист)(июль 1998)